Untersuchungen

in der

Thiophengruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

R. Nahnsen

aus Uelzen, Provinz Hannover.

Schönebeck.
Druck von Th. Wulfert.
1885.

Untersuchungen

in der

Thiophengruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

R. Nahnsen

aus Uelzen, Provinz Hannover.

Schönebeck.
Druck von Th. Wulfert.
1885.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Victor Meyer,

in Dankbarkeit und Hochachtung

gewidmet.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen wurden im Studienjahr 1883/1884 im chemisch-analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums zu Zürich auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. Victor Meyer ausgeführt.

Herr Professor Victor Meyer, mein hochverehrter Lehrer, hat mich bei diesen Untersuchungen durch stete Anleitungen und Anregungen ausserordentlich unterstützt, so dass ich eine tiefempfundene Pflicht erfülle, indem ich den Gefühlen meiner hohen Verehrung und Dankbarkeit für denselben an dieser Stelle Ausdruck verleihe.

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
I.	**Über Dithienyl**	7—13
	Dithienylsulfosäure	12
	Perbromdithienyl	13
II.	**Über β-Thiophensäure**	14—24
	Salze: β-Thiophensaures Silber	18
	β-Thiophensaurer Kalk	18
	β-Thiophensaurer Baryt	19
	β-Thiophensäurechlorid	19
	β-Thiophensäureäthylester	20
	β-Thiophensäureamid	20
	Nitro-β-Thiophensäure	21
	Amido-β-Thiophensäure, salzsaure	22
III.	**Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf Bijodthiophen**	25—26
Anhang:	**Beiträge zur Kenntnis der Synthesen des Thiophens**	27—35

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0171

I.

Ueber Dithienyl.

Nachdem die grosse Aehnlichkeit des Thiophens mit dem Benzol durch zahlreiche Versuche[1]) erwiesen, auch die für die aromatischen Verbindungen so charakteristischen Baeyer'schen und Friedel-Crafts'schen Kondensationserscheinungen[2]) an demselben beobachtet waren, lag der Gedanke nicht allzu fern, dass es auch der eigentümlichen pyrogenen Reaktion, welche man gewöhnlich als Diphenylbildung bezeichnet, zugänglich sein werde. War diese Vermutung richtig, so musste jedes, aus Theerbenzol dargestellte Diphenyl „Dithienyl"-haltig sein. Bei Untersuchung eines schönen, aus Alkohol krystallisierten Präparates von Diphenyl, das ich auf gewöhnliche Art aus Theerbenzol in glühender Eisenröhre bereitet hatte, machte ich in der That die überraschende Beobachtung, das dasselbe „aktiv" war — beim Erhitzen mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure gab es eine ausgezeichnet schöne Indopheninreaction — und hiernach war nicht zu bezweifeln, dass die Analogie des Thiophens mit dem Benzol sich auch im pyrogenen Verhalten beider werde konstatieren lassen.

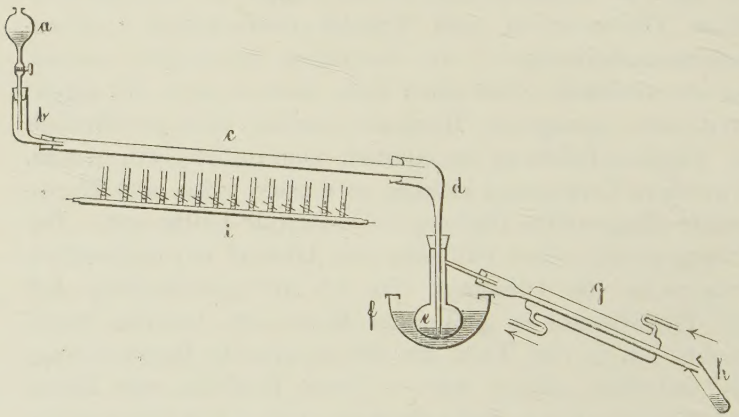
---

[1]) Vergl. Victor Meyer, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (in der Folge kurz als „Berichte" aufgeführt), XVI p. 1465 und p. 2172.

Desgleichen Lambert Weitz, Berichte XVII. 792.

[2]) Vergl. Victor Meyer, Berichte XVI. 2968,
A. Comey ibid. XVII. 790,
Arnold Peter ibid. XVII. 1341.

Um das zu dieser Untersuchung nötige chemisch reine Thiophen zu erhalten, bedurfte es damals noch der sehr mühsamen Gewinnung aus dem Rohthiophen,[1]) mit Hülfe deren man bei gewöhnlicher Laboratoriumsarbeit in vierzehn Tagen in den Besitz von kaum mehr als 10 g Thiophen gelangen konnte. Damit diese Quantität beim Durchleiten durch eine glühende Röhre fassbare Mengen des neuen Körpers lieferte, musste auf die Zusammensetzung des Apparates besondere Sorgfalt verwandt werden, welche zu der folgenden, in der Zeichnung dargestellten, Versuchsanordnung führte.



Ein Scheidetrichter (a) mündete unter Vermittlung eines Glasvorstosses (b) in eine circa 1 m lange und 1 cm weite Platinröhre (c), über deren entgegengesetztes Ende ein Glasvorstoss (d) geschoben war, welcher, nach unten gebogen, auf den Boden eines Fraktionierkolbens (e) führte. Der Fraktionierkolben konnte durch ein Wasserbad (f) geheizt werden und war mit Kühler (g) und Vorlage (h) verbunden.

---

[1]) Victor Meyer, Berichte XVI 1471.

Zur Einleitung der Operation wurde der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt, die Platinröhre mittelst einer Reihe Gasflämmchen (i) auf dunkle Rotglut und der Fraktionierkolben (e) durch siedendes Wasser erhitzt. Jetzt wurde das Thiophen in sich langsam folgenden Tropfen (je einer in 5 Sekunden) in die Platinröhre fliessen gelassen; sofort trat am anderen Ende der Röhre ein dicker weisser Rauch auf, auch vereinzelte dunkle Tropfen. Beides gelangte in den erwärmten Fraktionierkolben, welcher nunmehr zwei wichtige Funktionen ausübte. Die durch den schroffen Temperaturwechsel in der Platinröhre sofort erstarrten und als rauchartige Sublimation in den Fraktionierkolben geschleuderten Teile des neuen Körpers wären in die Luft entwichen, wenn sie nicht an den Wandungen des heissen Kolbens zum Schmelzen gelangt und so zurückgehalten wären. Zugleich aber wurde das unverändert gebliebene Thiophen, bei 84° flüchtig, vom neuen Körper abdestilliert und konnte, durch die Kühlvorrichtung aufgefangen, wieder in den Scheidetrichter übergeführt werden, sobald alles Thiophen aus demselben abgetropft war.

Auf diese Weise wurde mit den zur Verfügung stehenden 10 g Thiophen ein fünfstündiges kontinuierliches Durchleiten durch die rotglühende Platinröhre ermöglicht. Das Produkt im Fraktionierkolben bildete, nachdem es auf dem Wasserbade völlig vom Thiophen befreit war, eine braune Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrte. Die Destillation lieferte einige Tropfen eines um 255° siedenden farblosen Körpers, welcher alsbald erstarrte. Im Kolben blieb ein geringer Rückstand, welcher sich bei stärkerem Erhitzen zersetzte. Das erstarrte Destillat wurde auf Thon abgepresst, nochmals destilliert und in heissem mässig verdünnten Alkohol gelöst. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei durchsichtiger glänzender Blättchen. Dieselben erwiesen sich durch die Analyse als

Dithienyl $\begin{matrix} C_4 H_3 S \\ | \\ C_4 H_3 S \end{matrix}$

Bei der Schwefelbestimmung nach Carius ergaben 0,1143 g Substanz 0,3193 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $C_8 H_6 S_2$
S	38,40	38,60 pCt.

Das Dithienyl, in seiner Entstehung und Zusammensetzung ein völliges Analogon des Diphenyls, gleicht auch in seinen prächtigen atlasglänzenden Kristallen dem Diphenyl fast täuschend.

Das Dithienyl ist in heissem Alkohol und Eisessig leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten seiner Lösungen in reichlicher Kristallisation als durchsichtige, glänzende Blättchen aus. Sein Geruch ist weniger intensiv, übrigens auch an den des Diphenyls erinnernd. Das Dithienyl schmilzt — unter vorherigem Erweichen — bei 83° und siedet konstant und unzersetzt bei 266° (corr.). Es löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure zu einer im durchscheinenden Licht rotbraun, im auffallenden Licht tiefgrün erscheinenden Flüssigkeit. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheidet es sich unverändert wieder aus. Es unterscheidet sich hierin sehr vom Thiophen, welches mit Schwefelsäure sofort unter Zersetzung und Bildung eines dicken Breies reagiert. Erwärmt man vorsichtig die Lösung eines Stäubchens Dithienyl in Schwefelsäure mit Isatin, so entsteht eine prachtvoll violettblaue Lösung.

Leitet man Rohthiophen, eine Mischung ungefähr gleicher Teile Benzol und Thiophen, durch eine sehr schwach glühende Röhre, so wird nicht, wie ich erwartete, da ja Benzol bei dieser Temperatur wenig verändert wird, reines Dithienyl erhalten, sondern ein Gemisch, das wahrscheinlich die 3 Körper

$$\begin{array}{lll} C_6H_5 & C_6H_5 & C_4H_3S \\ | & | & | \\ C_6H_5 & C_4H_3S & C_4H_3S \end{array}$$

enthält. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 68°, einen Siedepunkt von 258° und einen Schwefelgehalt von nur 4,13 pCt., entsprechend 10,7 pCt. Dithienyl.

Nachdem in neuerer Zeit reines thiophensulfosaures Blei direct in der Fabrik gewonnen wird,[1]) konnte die Darstellung des Dithienyls in etwas grösserem Massstabe vorgenommen und dasselbe näher studiert werden. Es ergab sich, dass die günstigste Temperatur zu seiner Darstellung mässige Rotglut ist und durch Füllen der Durchleitungsröhre mit Bimsteinstücken eine reichlichere Ausbeute erhalten wird. Steigert man die Temperatur bis zu lebhafter Rotglut, so tritt starke Zersetzung unter Abscheidung von Kohle und Schwefelwasserstoff ein. Bei niedrigerer Temperatur, etwa beginnender Rotglut, geht die Dithienylbildung sehr langsam vor sich. Allgemein steht die Bildung des Dithienyls aus Thiophen derjenigen des Diphenyls aus Benzol an Schnelligkeit weit nach. Schon die Thatsache, dass Rohthiophen mit 55 pCt. Thiophen ein Produkt mit nur 10,7 pCt. Dithienyl liefert, deutet darauf hin. Sichere Beobachtungen hierüber machte ich beim Arbeiten mit reinem Thiophen. So erhielt ich bei meinem ersten Versuch, als ich mit leerer Platinröhre bei beginnender Rotglut arbeitete, nach fünfstündigem, kontinuierlichem Durchleiten aus 7 g Thiophen 0,07 g Dithienyl. Später gelang es bei Anwendung von bimsteingefüllter Platinröhre und mässiger Rotglut in achtstündiger Operation aus 20 g Thiophen 2—3 g Dithienyl zu gewinnen — noch immer eine äusserst langsame Bildung, wenn man bedenkt, dass Benzol bei einmaligem Durchleiten im günstigen Falle 50 pCt. Diphenyl liefert. Der Verbrauch so grosser Mengen Thiophen

[1]) V. Meyer, Berichte XVII 2641.

im Verhältnis zu der gebildeten Menge Dithienyl hat nur zum geringeren Teil seinen Grund in Zersetzung von Thiophen während der Operation, zum grösseren Teil in seiner grossen Flüchtigkeit, die veranlasst, dass erhebliche Mengen desselben aus Scheidetrichter und Vorlage während der mehrstündigen Operation in die Luft entweichen.

Bei den späteren Darstellungen des Dithienyls erwies es sich als vorteilhaft, aus dem Rohprodukt, wie es im Fraktionierkolben erhalten wird, das Dithienyl mit Wasserdampf abzudestillieren. Die Destillation darf jedoch nicht zu lebhaft und lange geschehen, da sonst auch ölige Bestandteile mit übergeführt werden.

Dithienylsulfosäure. $\begin{matrix} C_4\,H_3\,S \\ | \\ C_4\,H_2\,S\,-\,SO_3\,H \end{matrix}$

Erwärmt man eine Lösung von Dithienyl in dem zwanzigfachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade, so erfolgt nach dem Eingiessen in Wasser keine Trübung mehr von unverändertem Dithienyl, und die klare Lösung hält Dithienylmonosulfosäure.

Bei bekannter Verarbeitung dieser Lösung auf das Barytsalz der Sulfosäure wurde dasselbe beim Eindampfen als gelbe kristallinische Masse erhalten. Dieselbe zieht an der Luft lebhaft Wasser an, so dass eine Bestimmung etwaigen Kristallwassergehalts nicht gelingt.

Die Analyse des bei 170° getrockneten Salzes passt auf

Dithienylmonosulfosauren Baryt $\left(\begin{matrix} C_4\,H_3\,S \\ | \\ C_4\,H_2\,S\,SO_3 \end{matrix}\right)_2 Ba.$

0,3623 g dieses Salzes ergaben 0,1355 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_8\,H_5\,S_2\,SO_3)_2\,Ba$
Ba	21,68	21,86 pCt.

Das entsprechende Kaliumsalz ist zerfliesslich. Mit Salmiak destilliert, liefert dieses Salz wiederum Dithienyl, gekennzeichnet durch die fluoreszierende Lösung, die es mit Schwefelsäure. und die blauviolette Lösung, die es beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure bildet.

Perbromdithienyl $C_4 Br_3 S$ | $C_4 Br_3 S$

Zur Darstellung des Perbromdithienyl wurde eine Lösung von Dithienyl in Eisessig mehrere Stunden auf dem Wasserbade mit überschüssigem Brom erwärmt. Die erhaltene Kristallmasse wurde abfiltriert und zur Entfernung niedriger substituierter Bromderivate mit viel Alkohol ausgekocht, das rückständige weissgelbe Pulver aus heissem Benzol umkristallisiert.

Die Brombestimmung ergab aus 0,06935 g Substanz 0,1207 g AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C_8 Br_6 S_2$
Br	74,13	74,97 pCt.

Das Perbromdithienyl ist in heissem Alkohol und kaltem Benzol sehr wenig löslich, leicht in kochendem Benzol, aus welcher Lösung es in kleinen Nadeln kristallisiert. Sein Schmelzpunkt liegt bei 255° (uncorr.).

II.

Ueber β-Thiophensäure.

Vor einiger Zeit machten V. Meyer und H. Kreis[1]) Mitteilung von einer Thiophensäure, C_4H_3SCOOH, welche nach der Merz'schen Methode durch Destillation von thiophensulfosaurem Natron mit Blutlaugensalz und Verseifen des Nitriles dargestellt wurde. Dem Wunsche, diese Säure in grösserer Menge darzustellen, um sie einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, stand die sehr geringe Ausbeute nach dieser Methode entgegen; ich unternahm es daher mit Monojodthiophen, welches leicht rein erhalten werden kann, die Wurtz'sche Synthese der Benzoësäure nachzuahmen. Zugleich liess sich hoffen, auf diese Weise die Frage zu entscheiden, ob die Substitution von Wasserstoff im Thiophen durch die Sulfogruppe und das Jod an derselben oder an verschiedener Stelle erfolge, je nachdem eine mit der bekannten Thiophensäure identische oder isomere entstehen werde.

Die erwartete Reaktion

$$C_4H_3SJ + ClCOOC_2H_5 + 2Na = C_4H_3SCOOC_2H_5 + NaJ + NaCl$$

ging in unverhofft glatter Weise von Statten.

Vermischt man, nach dem Muster der Wurtz'schen Synthese, einen Teil Jodthiophen mit wenig mehr als dem halben Teil Chlorkohlensäureäther und dem dreissigfachen Gewicht einprocentigen Natriumamalgams, so

[1]) Berichte XVI, 2174.

bemerkt man schon gleich nach dem Mischen eine Salzabscheidung. Am Rückflusskühler in ein Salzbad gestellt, gerät die Flüssigkeit sehr bald unter Mitwirkung eigener Erwärmung in lebhaftes Sieden; gegen Ende der Operation, das bei Anwendung von 50 g Jodthiophen in ungefähr einer Stunde eintritt — bei der Wurtz'schen Synthese der Benzoesäure bedarf es mehrtägigen Erhitzens — pflegt die Reaktionswärme einige Minuten lang ein stürmisches Aufkochen zu bewirken, während dessen die bislang noch dickflüssige Masse über dem Quecksilber zu braunen breiigen Klumpen erstarrt: indem man unter tüchtigem Umschütteln noch kurze Zeit erhizt, vollendet sich der Process.

Die erkaltete Masse wird zum Abfliessenlassen des Quecksilbers auf einen Trichter geschüttet, in denselben Kolben zurückgegeben und — anstatt dass man sie nach Wurtz mit Äther auszieht, — mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat enthält ausser einem Oel eine grosse Zahl blendend weisser Kristallflimmerchen suspendiert, deren Zusammensetzung noch nicht erforscht ist. Man schüttelt mit Äther aus, destilliert den Äther ab und kocht das rückständige Oel fünf Stunden lang mit konzentriertem wässerigen Kali. Nach dem Verdünnen mit Wasser trennt man die Lösung von dem unangegriffen gebliebenen Öl — hauptsächlich Jodthiophen —, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand wird einige Zeit in ammoniakalischer Lösung mit Tierkohle gekocht und liefert nach dem Filtrieren und Ansäuern einen Brei feiner weisser Nadeln.

Die Analyse dieser Kristallnadeln erwies, dass eine Thiophensäure vorlag:

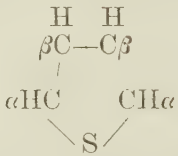
0,1922 g Substanz lieferten 0,3536 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für C_4H_3SCOOH
S	25,29	25,03 pCt.

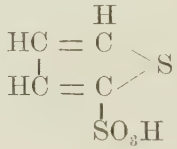
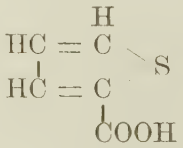
Die Bestimmung des Schmelzpunktes entschied sofort, dass diese Thiophensäure isomer mit der aus thiophensulfosaurem Natron erhaltenen war, indem reine Kristalle der neuen Thiophensäure, sowohl solche aus wässeriger Lösung, wie durch Sublimation gewonnen, den Schmelzpunkt 125—126° zeigten, während der Schmelzpunkt der von V. Meyer und H. Kreis[1]) dargestellten Thiophensäure bei 118° gefunden wurde.

Die Isomerie zweier Thiophensäuren bestätigt von neuem die Voraussehung von V. Meyer,[2]) dass die Monosubstitutionsprodukte des Thiophens in isomeren Modifikationen auftreten können.

Den Erwägungen von V. Meyer[2]) zufolge ist, unter Zugrundelegung folgender Formel für das Thiophen:

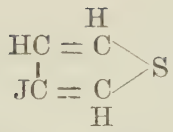
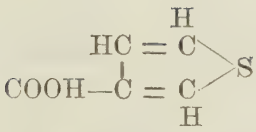


in der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Thiophen entstehenden Sulfosäure die α-Modification zu vermuthen; es erscheint daher angezeigt, die daraus entstehende Thiophensäure vorläufig als α-Thiophensäure, die ihr isomere aus Jodthiophen als β-Thiophensäure zu bezeichnen; oder in den entsprechenden Formeln entsteht

aus  

α-Thiophensulfosäure α-Thiophensäure

[1]) Berichte XVI, 2174. [2]) Berichte XVII, 1563.

und aus  

β-Jodthiophen β-Thiophensäure.

Die β-Thiophensäure ist in ihren Eigenschaften der Benzoesäure sehr ähnlich. Aus heissem Wasser wird sie leicht in kleinen Nadeln, durch Sublimation in langen, durchsichtigen, platten Nadeln erhalten. Wie die Benzoesäure besitzt auch die β-Thiophensäure die Eigentümlichkeit, leicht eine Erniedrigung im Schmelzpunkt zu zeigen. Der höchst beobachtete Schmelzpunkt ganz frisch sublimierter β-Thiophensäure liegt bei 126,5° (corr.); aus Wasser kristallisiert, schmilzt sie bei 125,5—126°; manche Proben sublimierter Säure wurden, namentlich wenn sie erst einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatten, bei 125° und tiefer schmelzend gefunden.

Der Siedepunkt der β-Thiophensäure liegt konstant bei 260°; sie destilliert unter Verbreitung der für Benzoesäure charakteristischen, zum Husten reizenden Dämpfe, fast unzersetzt über. In festem Zustande ist ihr Geruch sehr gering; ebenso ihr Geschmack. Längere Zeit dem Licht ausgesetzt, färbt sie sich — wie das Thiophen — gelb. Mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, erzeugt sie eine schöne blaue Lösung.

Mit Metallsalzlösungen giebt die β-Thiophensäure folgende Fällungen:

mit Silbernitrat weiss, kristallinisch;
„ Bleizucker weiss, voluminös;
„ Quecksilberoxydulnitrat weiss, kristallinisch;
„ Eisenchlorid gelb, sehr voluminös;
„ Lösungen von Kupfer, Kadmium, Zink, Eisenoxydul, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Quecksilberoxyd, Barium, Calcium, Magnesium entsteht keine

Fällung. Genauer untersucht wurden das Kalk-, Silber- und Barytsalz, welche völlige Analogie mit den entsprechenden Benzoaten zeigen.

β-thiophensaures Silber, $C_4H_3SCOOAg$.

Das β-thiophensaure Silber wird in reichlicher Menge als glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln erhalten, wenn man heisse verdünnte Lösungen von β-thiophensaurem Ammon und Silbernitrat vermischt und erkalten lässt. Beim Vermischen kalter Lösungen entsteht es als blendend weisser, kristallinischer Niederschlag, der sich bald zu Boden senkt. Getrocknet oder in kalter Lösung ist das Salz sehr luftbeständig; erst in kochender Lösung tritt eine allmäliche Silber-Abscheidung ein.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes wurde das über Schwefelsäure getrocknete Salz geglüht, der Rückstand mit rauchender Salpetersäure benetzt und nochmals geglüht. In dieser Weise lieferten

0,1084 g Substanz 0,0497 g Ag.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3SCOOAg$
Ag	45,85	45,93 pCt.

β-thiophensaurer Kalk, $(C_4H_3SCOO)_2Ca.\ 3\ H_2O$.

Durch Kochen einer wässerigen Lösung von β-Thiophensäure mit gepulvertem Doppelspat, Filtrieren und Einengen auf dem Wasserbade und schliesslich im Vacuum wird β-thiophensaurer Kalk in langen, zu dichten Büscheln gruppierten Spiessen kristallisiert erhalten, welche in Wasser leicht löslich sind. Die einige Stunden bis zur Konstanz über Chlorcalcium getrockneten Kristalle verlieren bei 120° alles Wasser.

Analyse: 0,2825 g verloren 0,043 g H_2O.

	Gefunden	Ber. f. 3 Mol. H_2O	Ber. f. $2^3/_4$ Mol. H_2O
H_2O	15,28	15,54	14,45 pCt.

Es zeigt daher der β-thiophensaure Kalk in seiner Kristallisation mit 3 Molekülen Wasser wiederum völlige Analogie mit dem Kalkbenzoat, während im α-thiophensauren Kalk von V. Meyer und H. Kreis[1]) der Wassergehalt von $2^3/_4$ Molekülen auf ein Molekül $(C_4H_3SCOO)_2Ca$ konstatiert wurde.

Die Kalkbestimmung geschah durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure.

0,1848 g des entwässerten Salzes gaben 0,08625 g $CaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_4H_3SCOO)_2Ca$
Ca	13,75	13,60 pCt.

β-thiophensaurer Baryt $(C_4H_3SCOO)_2Ba$, $2H_2O$.

In analoger Weise wie das Kalksalz erhalten, stellt der β-thiophensaure Baryt kleine glänzende Kristalle dar, die in Wasser leicht löslich sind und über Chlorcalcium getrocknet zwei Moleküle Kristallwasser enthalten, von dem sie durch Erhitzen auf 120° befreit werden.

0,2062 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren bei 120° 0,0169 g H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_3SCOO)_2Ba + 2H_2O$
H_2O	8,20	8,43 pCt.

0,1876 g des entwässerten Salzes lieferten beim Erhitzen mit Schwefelsäure 0,1113 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $(C_4H_3SCOO)_2Ba$
Ba	35,07	35,06 pCt.

β-Thiophensäurechlorid, C_4H_3SCOCl.

Das β-Thiophensäurechlorid wurde aus β-Thiophensäure und Phosphorpentachlorid analog wie Benzoylchlorid dargestellt. Es ist eine farblose, unzersetzt bei

[1]) Berichte XVI, 2174.

190° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von demselben penetranten Geruch, der das Benzoylchlorid charakterisiert. Es wurde sofort auf Äther und Amid verarbeitet.

β-Thiophensäureäthylester, $C_4H_3SCOOC_2H_5$.

Zur Darstellung des β-Thiophensäureäther erwärmt man β-Thiophensäurechlorid mit überschüssigem Alkohol einige Zeit auf dem Wasserbade, bis der stechende Geruch des Chlorides verschwunden ist. Nach dem Abdestillieren des Alkohols hinterbleibt der β-Thiophensäureäther als eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die den angenehmen Geruch des Benzoeäthers in frappanter Ähnlichkeit zeigt und konstant bei 218° (corr.) siedet.

Bei der Analyse lieferten 0,2057 g Substanz 0,3053 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_3SCOOC_2H_5$
S	20,41	20,54 pCt.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes:

Gewicht des β-Thiophensäureäthers im Pyknometer . . . . . = 0,5606,
Gewicht des Wassers im Pyknometer . . . = 0,4853,
Specifisches Gewicht bei 29° = 1,1155.

β-Thiophensäureamid, $C_4H_3SCONH_2$.

Glatt gelingt die Darstellung des β-Thiophensäureamid, wenn man β-Thiophensäurechlorid in einem Becherglase mit überschüssigem pulverisierten Ammoncarbonat mengt, das Gemenge bis zur Verflüchtigung des letzteren auf dem Wasserbade erwärmt und den Rückstand in heissem Wasser löst; die erkaltende Lösung scheidet das β-Thiophensäureamid reichlich in kleinen farblosen Prismen aus, vom Schmelzpunkt 173,5—174° (corr.). Der auffallend hohe Schmelzpunkt — Benzamid schmilzt bei 128° — wurde bei dem aus β-thiophensaurem Ammon

durch mehrstündiges Erhitzen auf 240° gewonnenen β-Thiophensäureamid bei 173,5° bestätigt gefunden. Die Ausbeute nach letzterer Methode war gering, indem viele Zersetzungsprodukte, wie Schwefelwasserstoff, Thiophen, Acetamid, gebildet wurden.

Stickstoffbestimmung: 0,1483 g β-Thiophensäureamid lieferten bei 20° und 729 mm Barometerstand 15,1 cc Stickstoff, entsprechend 11,16 pCt. Stickstoff; berechnet 11,05 pCt. Stickstoff für $C_4H_3SCONH_2$.

Nitro-β-Thiophensäure $C_4H_2S\begin{matrix}NO^2\\COOH\end{matrix}$.

Die Nitrierung der β-Thiophensäure verläuft glatt, wenn man dieselbe in das mehrfache Gewicht rauchender Salpetersäure einträgt und durch einiges Abkühlen Sorge trägt, dass die Erwärmung eine mässige bleibt. Die so erhaltene klare Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt, der Äther verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Öl, welches auf dem Wasserbade allmählich fest wird. Die feste Masse schmilzt beim Behandeln mit heissem Wasser, löst sich jedoch in viel heissem Wasser völlig auf. Aus der Lösung kristallisiert Nitro-β-Thiophensäure in gelben Prismen.

Stickstoffbestimmung: 0,0786 g der getrockneten Kristalle lieferten 5,8 cc Stickstoff bei 22° und 726 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_2S\begin{matrix}NO^2\\COOH\end{matrix}$	
N	7,97 pCt.	8,11 pCt.	bei 0° u. 760 mm Druck.

Die Kristalle der Nitro-β-Thiophensäure schmelzen unter Wasser und schmecken nicht süss — in beidem der Metanitrobenzoesäure gleichend. In kaltem Wasser ist die Nitro-β-Thiophensäure wenig, in heissem Wasser mässig löslich, viel leichter in wässrigem Alkohol. Beim Erkalten einer heiss gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zuerst stets in Öltröpfchen aus, die allerdings

bei zunehmender Abkühlung erstarren, aber immer trübe Kristalle liefern. Dieselben schmelzen, nachdem über H_2SO_4 getrocknet, häufig schon auf dem Wasserbade. Dagegen erhält man aus mässig warm gesättigter Lösung der Nitro-β-Thiophensäure beim Verdunsten an der Luft oder im Vacuum scharfbegrenzte, derbe, durchsichtige Prismen, die den Schmelzpunkt 129—130° (corr.) zeigten.

Mit Alkalien und Ammoniak, in geringerem Masse auch schon beim Kochen mit kohlensauren Erdalkalien, bildet die Nitro-β-Thiophensäure — je nach der Konzentration — gelbe bis rote Lösungen, die durch Säuren bis auf ein schwaches Gelb entfärbt werden. Kochen einer Lösung von Nitro-β-Thiophensäure mit kohlensaurem Baryt, Filtrieren und Eindampfen der Lösung liefert ein gelbliches, undeutlich kristallisiertes Barytsalz.

Aus der Umsetzung von nitro-β-thiophensaurem Ammon mit salpetersaurem Silber entsteht sofort ein braunschwarzer Niederschlag. Vermischt man jedoch heisse verdünnte Lösungen von Nitro-β-Thiophensäure und salpetersaurem Silber, so scheidet sich beim Erkalten ein Silbersalz in feinen weissen Nadeln aus, die zu runden, schwammigen Büscheln gruppiert sind.

Es sei bemerkt, dass beim Verdunsten von Lösungen von Nitro-β-Thiophensäure zuweilen neben den derben Kristallen vereinzelte skalpartige Büschel von weichen Nadeln beobachtet wurden — vermutlich eine isomere Nitro-β-Thiophensäure, die sich jedoch, weil in sehr geringfügiger Menge auftretend, der Untersuchung entzog.

Salzsaure Amido-β-Thiophensäure, $C_4H_2S\begin{matrix}CCOH\\NH_2HCl\end{matrix}$

Die Reduktion der Nitro-β-Thiophensäure führte in glattem Process zum ersten Amidoderivat des Thiophens, der salzsauren Amido-β-Thiophensäure.

Trägt man in eine Mischung von Zinn und Salzsäure portionsweise pulverisierte Nitro-β-Thiophensäure ein, so tritt bald lebhafte Erwärmung der Mischung ein; jede Portion Nitro-β-Thiophensäure bewirkt anfangs eine rotgelbe Färbung der Mischung, die beim Umschütteln nach einigen Augenblicken verschwindet. Ist in diesen Intervallen alle Nitro-β-Thiophensäure eingetragen, so erhält man eine klare, schwach gelbe Lösung. Nach dem Ausfällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff, Abfiltrieren und Auskochen des Schwefelzinns, welches mit einer Menge kleiner Kristallnadeln durchsetzt war, wurde die erhaltene farblose Lösung eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen auf dem Wasserbade sorgfältig von den letzten Spuren freier Salzsäure befreit. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, von wenig Unlöslichem durch Filtration getrennt, die schwach gelbe Lösung eingedampft.

Es hinterbleibt **salzsaure Amido-β-Thiophensäure**

$$C_4H_2S\begin{matrix}COOH\\NH_2\,HCl\end{matrix}$$

als schwach gelbe, kristallinische Masse. Die Chlorbestimmung in derselben durch direkte Ausfällung mit salpetersaurem Silber in salpetersaurer Lösung gelang nicht, indem sich dem Chlorsilber andere Bestandteile beigesellten. Es wurde daher die bis zur Konstanz über Schwefelsäure getrocknete Substanz im Silbertiegel mit konzentrierter chlorfreier Natronlösung versetzt, die Mischung eingedampft, geschmolzen und in dem weissen Rückstand in üblicher Weise das Chlor bestimmt.

0,1001 g Substanz ergaben so 0,0786 g AgCl.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_2S\begin{matrix}COOH\\NH_2\,HCl\end{matrix}$
Cl	19,42	19,74 pCt.

Die salzsaure Amido-β-Thiophensäure ist in Wasser leicht löslich, weit schwieriger in starker Salzsäure, daher

sie sich beim Verdunsten ihrer stark salzsauren Lösung, wie sie bei der Darstellung erhalten wird, bald in spiessigen Kristallen ausscheidet.

Sowohl fest als in Lösung färbt sich die salzsaure Amido-β-Thiophensäure an der Luft bald rot.

Eine Lösung der Säure scheidet mit Kupfernitrat sofort einen dunkelgrünen pulverigen Niederschlag aus, der sich schnell zu Boden senkt. Es wurde versucht, durch Zersetzung dieses Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff oder direkt in der Lösung der salzsauren Amido-β-Thiophensäure mittels Ammoniak und Essigsäure zur Amido-β-Thiophensäure zu gelangen; ihre Isolierung konnte jedoch nicht mit Sicherheit durchgeführt werden. Übrigens ist es ja bisher auch Victor Meyer nicht gelungen, das Nitrothiophen in ein Amidoderivat zu verwandeln.

III.

Einwirkung von Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam auf Bijodthiophen.

Nachdem sich gezeigt, dass die Synthese der Thiophensäure aus Monojodthiophen, Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam in glatter Weise vor sich geht, erhielt der Versuch Reiz, aus Bijodthiophen in analogem Process zu einer Thiophendicarbonsäure zu gelangen.

Das Ergebnis war nicht das erwartete; es zeigte sich vielmehr, dass hierbei in überwiegender Menge eine Thiophenmonocarbonsäure und zwar β-Thiophensäure gebildet wird.

Erwärmt man ein Gemenge gleicher Teile Bijodthiophen und Chlorkohlensäureäther mit überschüssigem Natriumamalgam in einem Salzbad, so findet eine gleichmässige Reaktion statt, angezeigt durch die allmäliche Verdickung der Flüssigkeit über dem Quecksilber. Nach einigen Stunden ist alle Flüssigkeit zu braunen Klumpen erstarrt. Da in diesem Zustande nur geringe Berührung der Reagentien unter einander stattfindet, wurde noch eine geringe Menge Chlorkohlensäureäther und etwas Toluol, zur Verflüssigung der Masse, zugefügt und noch eine Stunde lang erwärmt.

Die Reaktionsmasse wurde mit Äther extrahiert, der Äther abgedampft, das rückständige Öl mit konzentriertem wässrigen Kali verseift. Nach der Entfernung des unangegriffenen Öles durch Ausschütteln mit Äther lieferte die alkalische Lösung beim Ansäuern einen

gefärbten, zum Teil harzigen Niederschlag. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, das noch Ungelöste in der wässrigen Lösung abfiltriert und mit Ammoncarbonat ausgezogen, um eine etwaige, in Äther und Wasser unlösliche Dicarbonsäure zu liefern. Die Lösung in Ammoncarbonat und der Rückstand des ätherischen Extraktes wurden vereinigt, ammoniakalisch gemacht, mit Tierkohle entfärbt und nach dem Ansäuern mit Wasserdampf behandelt: etwaige Thiophenmonocarbonsäure musste alsdann ausschliesslich im Destillat, etwaige Jodthiophensäure und Thiophenbicarbonsäure ausschliesslich in der rückständigen Flüssigkeit enthalten sein.

Die Behandlung der rückständigen Flüssigkeit lieferte nur Spuren von Substanz, welche einen getrennten Nachweis der darin zu vermutenden Säuren nicht gestattete.

Aus dem wässrigen Destillat dagegen wurde nach der Extraktion mit Äther und Verdunsten desselben ein erheblicher rötlicher Rückstand — rötlich von Spuren freien Jods — erhalten, der, aus wenig heissem Wasser umkristallisiert, einen Brei feiner Kristallnädelchen lieferte. Dieselben zeigten nach der Sublimation den scharfen Schmelzpunkt 124,5—125°, d. i. den der β-Thiophensäure.

Ihr in schönen Nadeln kristallisiert erhaltenes Silbersalz zeigte die Zusammensetzung des β-thiophensauren Silbers.

0,06065 g des Salzes ergaben 0,02803 g Silber.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_3SCOOAg$
Ag	46,22	45,93 pCt.

Anhang.

Beiträge zur Kenntnis der Synthesen des Thiophens.

Die Zusammensetzung des Thiophens, nach unseren heutigen Kenntnissen wahrscheinlich durch die Formel

$$S\begin{matrix} CH = CH \\ CH = CH \end{matrix}$$

ausgedrückt, ermutigt zu mannigfachen Versuchen es synthetisch darzustellen. Geeignet zu solchen Synthesen erscheinen in erster Linie Äthylen und verwandte Körper, von denen sich hoffen lässt, dass sie in pyrogener Reaktion Wasserstoff abspalten und bei geeigneter Zufuhr von Schwefel sich zum Thiophenmolekül zusammenschliessen werden.

Eigenartig erscheinen daneben solche Verbindungen zur Synthese des Thiophens geeignet, die, schon alle Bestandteile des Thiophens im Molekül vereinigend, wie beispielsweise Schwefelbuttersäure, disponiert gemacht werden müssten, durch Abspaltung von Atomen ihr Molekül in das des Thiophens zu verwandeln.

Wie die im folgenden beschriebenen Versuche lehren, konnte an einer Reihe von Verbindungen beider Klassen, als deren Repräsentanten ich Äthylen und Schwefelbuttersäure aufführte, die Überführung in Thiophen konstatiert werden. Allerdings war in allen Fällen die Menge des gebildeten Thiophens so gering, dass nur sein qualitativer Nachweis erbracht werden konnte, seine Isolierung jedoch nicht durchführbar erschien.

1. Einwirkung von Äthylen und Ligroin auf erhitzten Pyrit.

Bekanntlich gelang V. Meyer und T. Sandmeyer die Synthese des Thiophens, indem sie Äthylen oder Acetylen durch siedenden Schwefel leiteten.[1])

Die Bedingungen zur Thiophenbildung mussten — so rechnete ich — weit günstigere werden, wenn statt des bei Siedetemperatur aus 6 Atomen bestehenden Schwefelmoleküls Schwefel in statu nascendi verwandt und die Zusammenführung desselben mit Äthylen bei höherer Temperatur als 440° bewerkstelligt wurde. Diese Überlegung führte darauf, Äthylen über erhitzten Pyrit zu leiten, welcher beiden Bedingungen genügen musste.

Die Versuchsanordnung geschah in der Weise, dass das mit Natronlauge und Schwefelsäure gewaschene Äthylen nach dem Passieren des erhitzten Pyrites in eine durch ein Wasserbad erwärmte tubulierte Vorlage gelangte, wo der mitdestillierende Schwefel zurückgehalten wurde, während alles unter 100° Flüchtige in einen Kühler mit Vorlage geleitet wurde.

Die in der Vorlage erhaltene Flüssigkeit wurde mit Ligroin geschüttelt, die Ligroinlösung abgehoben, mit Kalilauge geschüttelt und mit Isatin und Schwefelsäure versetzt: die schön eintretende violette Indopheninreaction[2]) zeigte, dass Thiophen gebildet war. Auf den Nachweis musste ich mich beschränken: denn in die Vorlage gelangte nur wenig Flüssigkeit und augenscheinlich

[1]) Berichte XVI, 2176.

[2]) Die Indopheninreaction, von V. Meyer als dem Thiophen eigentümlich nachgewiesen, beruht darauf, dass sich Thiophen in Ligroinlösung mit Isatin und konzentrierter Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Indophenin umsetzt, welches eine prachtvolle Violettfärbung der Lösung bewirkt. Die Gleichung für diesen Process (vergl. Victor Meyer, Berichte XVI 1478) ist folgende:

$$C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NOS + H_2O$$

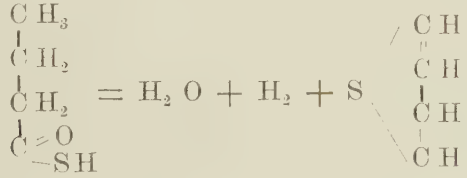
wurden ausser Thiophen mannichfache Schwefelverbindungen gebildet.

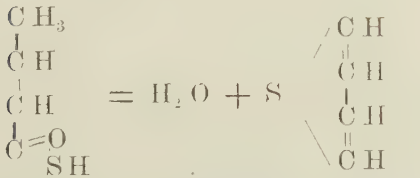
Versuche mit Leuchtgas an Stelle von Äthylen ergaben dasselbe Resultat.

Durch die bekannten Versuche, Petroleum mittels Durchleiten durch glühende Röhren in aromatische Substanzen überzuführen, angeregt, unternahm ich es, Dämpfe von Ligroin über erhitzten Pyrit zu leiten. Dabei traten rauchartige, kaum übel riechende Sublimationen — ähnlich wie bei der Dithienylbildung — auf und es wurde der Hauptmasse nach eine gelbe Flüssigkeit erhalten, welche sich bei der Indopheninprobe als thiophenhaltig erwies.

2. Buttersäure mit Fünffachschwefelphosphor.

Mein anfänglicher Plan war, der Idee von Herrn Professor V. Meyer gemäss, Schwefelbuttersäure und Schwefelcrotonsäure durch Erhitzung auf hohe Temperaturen zur Abspaltung von Wasser und Wasserstoff zu veranlassen, wie folgende Gleichungen erläutern mögen:





Zur Darstellung der Schwefelbuttersäure wurde, ähnlich Ulrichs[1]) Vorschrift, Buttersäure mit dem gleichen

[1]) Annalen 109. 280.

Gewicht — gleich dem Doppelten der theoretischen Menge — Schwefelphosphor[1]) 3 Stunden lang erhitzt, dann destilliert. Die auffallende Beobachtung, dass ein kleiner Vorlauf unter 100° siedend erhalten wurde — Schwefelbuttersäure siedet bei 130° —, veranlasste mich zur Prüfung desselben mit Isatin und Schwefelsäure. Blaufärbung der Lösung verriet die Gegenwart von Thiophen. Der erhaltene Vorlauf wurde alsdann, nachdem mit Kalilauge übersättigt war, mit Wasserdampf behandelt und lieferte eine kleine Menge eines Öles, welches die Thiophenreaction ausgezeichnet zeigte.

Die Erklärung der Thiophenbildung liegt wohl in der dreifachen Rolle, welche der Schwefelphosphor der Buttersäure gegenüber spielt. Nachdem er in der ersten Phase der Einwirkung an Stelle des Hydroxyl-Sauerstoffs Schwefel gesetzt und Schwefelbuttersäure gebildet hat, entzieht er der Schwefelbuttersäure ein Molekül Wasser und befördert schliesslich durch die lockere Bindung eines Teiles seines Schwefels die Abspaltung von Wasserstoff als Schwefelwasserstoff.

Es sei bemerkt, dass bei allen folgenden Versuchen die Prüfung auf Thiophen in der Weise geschah, dass die Reaktionsmasse oder deren Destillat mit Ligroin ausgezogen, die Ligroinlösung mit Kalilauge geschüttelt und mit Isatin und Schwefelsäure geprüft wurde.

Durch Variation der Versuchsbedingungen ergab sich:

a. Buttersäure, mit dem Vierfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor bis zur eintretenden lebhaften Reaktion erwärmt und nach

[1]) Unter „theoretische Menge Schwefelphosphor“ möchte ich im folgenden stets kurz die Menge Fünffachschwefelphosphor verstehen, die theoretisch nötig ist, um 1 Atom Sauerstoff gegen Schwefel auszutauschen; die „einfache theoretische Menge Schwefelphosphor“ wurde daher nach Analogie der folgenden Gleichung berechnet: $5\,C_3H_7COOH + P_2S_5 = 5\,C_3H_7COSH + P_2O_5$.

zehn Minuten abdestilliert, ergiebt ein thiophenhaltiges Destillat. Die Reaktionsmasse zeigt starke Verharzung.

b. Buttersäure mit dem Doppelten der theoretischen Menge Schwefelphosphor drei Stunden lang gekocht, giebt ebenfalls ein thiophenhaltiges Destillat bei mässiger Verharzung.

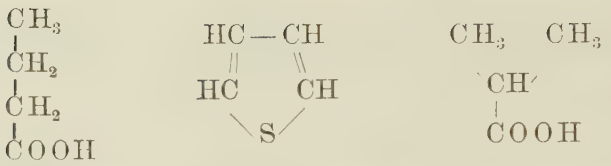
c. Kocht man Buttersäure $^3/_4$ Stunden lang mit dem Einfachen oder Anderthalbfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor, so lässt sich im Destillat kein Thiophen nachweisen.

Diese Beobachtungen zeigen, dass die Thiophenbildung aus Buttersäure erst bei Gegenwart einer bestimmten Menge Schwefelphosphor vor sich geht, und lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass das Thiophen hierbei nicht ein in Folge weitgehender Zersetzung und nebenlaufender Reaktion gebildetes Produkt ist, sondern dass seine Bildung nach bestimmten, durch einfache Gleichungen ausdrückbaren, Umsetzungen vor sich geht.

Nach dem Erhitzen von Schwefelbuttersäure im zugeschmolzenen Rohr, einmal mit Schwefelphosphor auf 220°, ein anderes Mal für sich allein auf 400°, liess sich die Thiophenbildung mit Hülfe einer schwachen Indopheninreaktion erkennen.

3. Isobuttersäure mit Schwefelphosphor.

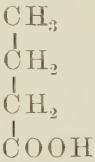
Zur Bestätigung der oben ausgedrückten Ansicht über die Konstitution des Thiophens war es von Interesse zu konstatieren, dass Isobuttersäure bei gleicher Behandlung wie Buttersäure nicht in Thiophen überführbar ist; wie ein Blick auf die Strukturformeln zeigt:



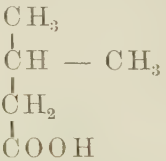
Isobuttersäure, mit dem Vierfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor erhitzt, reagiert auffallend ruhiger und weniger verharzend als Buttersäure; Thiophenbildung war in der That nicht zu konstatieren.

4. Valeriansäure mit Schwefelphosphor.

Nachdem Buttersäure



in Thiophen übergeführt war, stand zu hoffen, von dem Homologen derselben, der Valeriansäure,



zum Homologen des Thiophens, dem Thiotolen, zu gelangen. Versuche bestätigten die Erwartung:

a. Beim Erhitzen von Valeriansäure mit dem Vierfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor und sofortigen Ausziehen mit Ligroin liess sich in demselben mit Hülfe der Laubenheimer'schen Reaktion[1]) kein Thiotolen nachweisen.

[1]) Die Prüfung auf die Laubenheimer'sche Reaktion, welche dem Thiophen und seinen bislang bekannten Homologen eigen ist (vergl. Victor Meyer, Berichte XVI, 2971 und XVII, 1558), wird vorgenommen, indem man eine sehr verdünnte Lösung des zu

b. Nach halbstündigem Kochen jedoch mit dem Sechsfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor zeigte der Ligroinauszug die prachtvoll violettfarbene Laubenheimer'sche Reaktion, verriet also unzweifelhaft einen Thiotolengehalt.

5. Crotonsäure mit Schwefelphosphor.

Bei der Crotonsäure war, da ja dieselbe im Molekül schon zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als die Buttersäure, ein entsprechend leichterer Übergang in Thiophen zu erwarten.

a. Verreibt man $^1/_2$ g Crotonsäure vom Schmelzpunkt 72° mit dem Anderthalbfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor (= 0,4 g) und erwärmt die Masse an einer Stelle bis zum Schmelzen, so tritt lebhafte Reaktion ein, und unter Gasentwicklung ist bald die ganze Masse zu einer dunklen Flüssigkeit geschmolzen. Die gleich vorgenommene Destillation ergab keinen Thiophengehalt.

b. Es wurde daher $^1/_2$ g Crotonsäure mit dem Vierfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor bis zur beginnenden Reaktion erwärmt und, nachdem diese beendet, noch eine halbe Stunde

---

untersuchenden Körpers in Ligroin mit einer konzentrierten Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig versetzt, zu der Mischung langsam unter Abkühlung konzentrierte Schwefelsäure fügt, nach einigen Minuten — ebenfalls unter Abkühlung — Wasser hinzusetzt und mit Äther ausschüttelt: bei Gegenwart eines der Homologen des Thiophens zeigt alsdann der Äther eine intensiv violette Färbung. Der dieselbe erzeugende Farbstoff entsteht bei Anwendung von Thiotolen wahrscheinlich nach folgender Gleichung (vergl. Odernheimer, Berichte XII, 1338):

$$C_{14}H_8O_2 + C_5H_6S = H_2O + C_{19}H_{12}OS.$$

Phenanthrenchinon. Thiotolen.

gelinde erhitzt; ein Ligroinauszug gab alsdann sehr schöne Indopheninreaktion.

6. Aldehyd mit Schwefelphosphor.

Durch die bekannte Kondensation des Aldehyd mittelst Schwefelsäure zu Crotonaldehyd wurde der Versuch nahe gelegt, vom Paraldehyd, — welcher durch seinen höheren Siedepunkt für die Reaktion geeigneter ist, übrigens ebenso reagiert als Aldehyd — direkt mittelst Schwefelphosphor zum Thiophen zu gelangen.

Der Versuch entsprach der Erwartung. Erwärmt man Paraldehyd mit dem Vierfachen der theoretischen Menge Schwefelphosphor (d. i. 4 Moleküle Schwefelphosphor auf 10 Moleküle Aldehyd), so erfolgt mässige Reaktion: nach halbstündigem Sieden zeigt der Ligroinauszug Thiophengehalt.

7. Äther mit Schwefelphosphor.

Selbst Äther liess nach halbstündigem Kochen mit Schwefelphosphor, besser noch beim mehrstündigen Erhitzen mit Schwefelphosphor auf 300°, im letzten Falle nach starker Verdünnung mit Ligroin, den Übergang in Thiophen erkennen.

Zusammenfassung.

Die Thiophensynthese ist durchführbar mittelst

1. Äthylen oder Ligroin und Pyrit,
2. Buttersäure und Schwefelphosphor,
3. Valeriansäure „ „
4. Crotonsäure „ „
5. Aldehyd „ „
6. Äther „ „

Bei allen diesen Reaktionen entstehen allerdings nur Spuren von Thiophen, resp. seiner Homologen; jedoch lehren diese Versuche, dass die synthetische Bildung des Thiophens bei mannigfacher Variation der Zusammenführung seiner Bestandteile erfolgt.